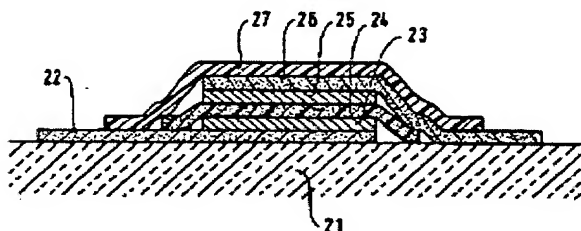


Zusammenfassung von FR2690567

The prodn. comprises stacking a first current collector, a first electrode, an electrolytic separator, a second electrode, a second current collector and an encapsulating agent, and (i) a conductive ionic screen printing ink is prepd. comprising an intimate mixt. of (a) an ionically conductive polymer, (b) a soluble salt which is dissociated in the polymer and (c) a solvent with a low vapour pressure in which the polymer (a) and the soluble salt (b) are soluble; (ii) to fabricate the electrode(s), a homogeneous powdered mixt. of an electrochemically active material (I) and an electronically conductive material (II) in an amt. of 0-30 wt.% w.r.t. the (I) is incorporated into the conductive ionic ink (i); (iii) the first electrode is obtd. by screen printing layer(s) of the compsn. (ii) onto the first current collector; and (iv) the electrolytic separator is obtd. by screen printing layer(s) of the conductive ionic screen printing ink onto the first electrode. Pref. the second electrode is formed on the electrolytic separator by screen printing. The encapsulating material is pref. also applied by screen printing over the stack. The conductive ionic polymer is pref. of linear polymers and crosslinkable polymers e.g. in EP-424827, and esp. a polyether oxide. The ionic salt is used e.g. in an amt. of 0.1-2 moles per litre of polymer. The solvent is of e.g. propylene or butylene carbonate, terpeneol, glycol derivs. and mixts. of these. (I) for a super condenser is e.g. carbonaceous material with a high specific surface, metallic oxides and electroconductive polymers. (I) for the cathode of an electrochemical generator with a carbon or Li anode is of e.g. metallic oxides, selenides, (phospho) sulphides or oxyhalides or electroconductive polymers. (II) is of e.g. metallic and carbonaceous materials. USE/ADVANTAGE - The electrochemical generators and supercondensers may be fabricated in situ by screen printing onto flexible or rigid substrates e.g. electronic circuit boards. Use of screen printing allows the devices to be made very thin (e.g. with layer thicknesses of less than 10 microns) and with any pref. shape, and is very useful for automated prodn. techniques.



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 690 567

(21) N° d'enregistrement national :

92 05094

(51) Int Cl⁵ : H 01 M 6/40, 6/18, 4/60, H 01 G 9/24/B 41 F 15/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 24.04.92.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.10.93 Bulletin 93/43.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ALCATEL ALSTHOM COMPAGNIE
GENERALE D'ELECTRICITE Société Anonyme —
FR.

(72) Inventeur(s) : Andrieu Xavier et Boeue Jean-Pierre.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : SOSPI Fournier Michel.

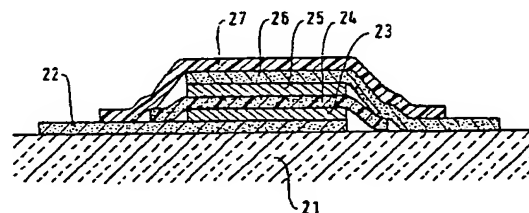
(54) Procédé de fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un supercondensateur à électrolyte solide polymère.

(57) Procédé de fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un supercondensateur à électrolyte solide polymère comprenant les étapes suivantes:

- on prépare une encre sérigraphique conductrice ionique constituée d'un mélange intime comportant: un polymère conducteur ionique, un sel soluble et dissocié dans le polymère, un solvant dans lequel le polymère et le sel sont solubles;

- on incorpore à cette encre sérigraphique de la matière électrochimiquement active, et un matériau conducteur électronique.

L'électrode (23) est obtenue par dépôt sérigraphique d'au moins une couche de ce mélange sur le collecteur de courant (22), et le séparateur électrolytique (24) est obtenu par dépôt sérigraphique d'au moins une couche de l'encre sérigraphique sur l'électrode (23).



FR 2 690 567 - A1



Procédé de fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un supercondensateur à électrolyte solide polymère

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un
5 supercondensateur à électrolyte solide polymère en vue de la réalisation de microcellules électrochimiques complètes peu épaisses et de forme variées pouvant être déposées sur un support rigide ou souple, tel qu'un circuit électronique par exemple.

10 On sait fabriquer des générateurs électrochimiques composés de deux électrodes munies chacune d'un collecteur de courant, encadrant un séparateur électrolytique qui est un film autosupporté d'électrolyte solide polymère. Une ou plusieurs électrodes composites peuvent être également
15 réalisées sous forme de film autosupporté qui est un mélange d'électrolyte solide polymère, de la matière active et d'un conducteur électronique.

Dans ce procédé, il est nécessaire que les films aient une tenue mécanique suffisante pour être manipulés
20 facilement ce qui ne permet pas d'atteindre des épaisseurs inférieures à environ 10 μm .

Une autre méthode consiste à déposer successivement sur un support collecteur de courant, par enduction et évaporation du solvant, l'électrode composite puis le
25 séparateur électrolytique. Les épaisseurs obtenues sont plus faibles que dans le premier procédé, mais cette méthode n'est utilisable que pour des surfaces planes, suffisamment grandes et vides de tout autre élément. De plus, il ne peut s'agir que de motifs simples. Pour ces raisons, cette
30 méthode n'est pas adaptée à la réalisation in-situ de composants de circuit électronique par exemple.

La présente invention a pour but de mettre en oeuvre un procédé susceptible d'être automatisé et permettant de réaliser de manière analogue les constituants essentiels et
35 éventuellement tous les constituants d'un générateur

électrochimique ou d'un supercondensateur de faible épaisseur.

- La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un
- 5 supercondensateur à électrolyte solide polymère, constitué de l'empilement d'un premier collecteur de courant, d'une première électrode, d'un séparateur électrolytique, d'une seconde électrode, d'un second collecteur de courant, et d'un encapsulant, caractérisé par le fait que:
- 10 - on prépare une encre sérigraphique conductrice ionique constituée d'un mélange intime comportant:
- . un polymère conducteur ionique,
 - . un sel soluble et dissocié dans le polymère,
 - . un solvant de faible tension de vapeur, dans lequel
- 15 le polymère et le sel sont solubles,
- pour la réalisation de l'une au moins desdites électrodes:
- . on incorpore à ladite encre sérigraphique conductrice ionique, sous forme de poudre pour former un mélange homogène, de la matière électrochimiquement active, et un
- 20 matériau conducteur électronique dans une proportion comprise entre 0% et 30% en poids de ladite matière électrochimiquement active,
- procédé selon lequel:
- . ladite première électrode est obtenue par dépôt
- 25 sérigraphique d'au moins une couche dudit mélange sur ledit premier collecteur de courant,
- ledit séparateur électrolytique est obtenu par dépôt sérigraphique d'au moins une couche de ladite encre sérigraphique conductrice ionique sur ladite première
- 30 électrode.

Selon une première variante, on dépose par sérigraphie ladite seconde électrode sur ledit séparateur électrolytique.

Selon une seconde variante:

- 35 - on réalise ledit premier collecteur de courant en déposant par sérigraphie sur un support au moins une couche d'une

encre sérigraphique comportant un composé métallique ou carboné.

Selon une troisième variante, on dépose par sérigraphie ledit second collecteur de courant.

5 Selon une dernière variante, on dépose par sérigraphie ledit encapsulant par dessus ledit empilement.

Ledit polymère conducteur ionique est choisi parmi les polymères linéaires et les polymères réticulables, par exemple tels que décrit dans le brevet EP-0 424 827, et de
10 préférence un polyéther oxyde.

La proportion dudit sel est comprise entre 0,1 et 2 moles par litre de polymère.

Ledit solvant est choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, le terpinéol, les
15 dérivés du glycol et leurs mélanges.

Ledit matériau conducteur électronique est choisi parmi les composés métalliques et carbonés.

La proportion de l'ensemble matière active et matériau conducteur est comprise entre 20% et 80% en poids du mélange
20 à sérigraphier.

Pour un supercondensateur, ladite matière électrochimiquement active des électrodes est choisie parmi les composés carbonés de grande surface spécifique, les oxydes métalliques et les polymères conducteurs
25 électroniques.

Pour un générateur électrochimique à anode de lithium ou de carbone, la matière active de la cathode est choisie dans les familles des oxydes, des sulfures, des séléniures, des phosphosulfures et des oxyhalogénures métalliques, et
30 parmi les polymères conducteurs électroniques.

Un générateur électrochimique à anode de lithium ou de carbone selon l'invention a une capacité surfacique de 0,1 à 1 mAh/cm².

La fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un
35 supercondensateur selon l'invention permet d'obtenir une cellule de faible épaisseur, comprise entre 10 µm et 100 µm.

Le procédé suivant la présente invention permet de réaliser tous les éléments d'un dispositif électrochimique par la mise en oeuvre d'une seule technique, et présente l'avantage de pouvoir être automatisé. Ce dispositif électrochimique peut être composé de motifs très variés. On peut le déposer directement sur une surface non plane, de faible dimension ou partiellement occupée, telle par exemple qu'un circuit électronique hybride comportant déjà d'autres composants réalisés suivant la même technique de sérigraphie.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

Dans le dessin annexé:

- la figure 1 montre le schéma des typons ayant servi à réaliser les écrans de sérigraphie,
- la figure 2 est une vue très schématique en coupe montrant l'empilement des éléments constituant un supercondensateur selon l'invention,
- la figure 3 est une vue très schématique en coupe montrant l'empilement des éléments constituant un générateur électrochimique selon l'invention.

Les typons sont les dessins, sur un support transparent, des motifs que l'on souhaite déposer sur le substrat. Ils servent à impressionner la résine photosensible qui se trouve sur la toile de sérigraphie.

Sur la figure 1 sont représentés les 4 typons suivants:

- collecteur de courant 11: carré de 20 x 20 mm avec amenée de courant,
- électrode 12 : carré de 20 x 20 mm,
- séparateur 13 : carré de 24 x 24 mm,
- encapsulant 14 : carré de 30 x 30 mm.

Exemple 1 - Réalisation d'un supercondensateur.

Les écrans de sérigraphie sont réalisés à partir des typons représentés sur la figure 1.

L'empilement des différents éléments constituant le supercondensateur est représenté en coupe sur la figure 2.

5 Sur un support composite 21 en verre-époxy d'épaisseur 1 mm, on vient déposer par sérigraphie, à travers un écran en toile d'acier inoxydable (325 MESH) réalisé à partir du typon 11, une couche d'une encre commerciale (référence Du Pont 7861D) contenant du carbone, et on sèche 15 minutes à
10 120°C. Cette couche constitue le collecteur de courant 22.

Pour réaliser l'électrode 23, on mélange intimement pendant 1,5 heure au broyeur à boulets: 50 ml de carbonate de propylène, 10 g de polyoxyéthylène (masse moléculaire 900 000), 1 g de LiClO_4 et 4,5 g de charbon actif de haute
15 surface spécifique ($1200 \text{ m}^2/\text{g}$). On vient déposer par sérigraphie à travers un écran en toile d'acier inoxydable de 165 MESH, réalisé à partir du typon 12, deux couches successives de cette encre sur le collecteur de courant 22 précédemment réalisé, et on sèche après chaque couche 3
20 heures à 100°C sous vide primaire.

Puis, on mélange intimement : 50 ml de carbonate de propylène, 10 g de polyoxyéthylène et 1 g de LiClO_4 . On vient déposer par sérigraphie à travers un écran en toile d'acier inoxydable de 135 MESH, réalisé à partir du typon
25 13, deux couches successives de cette encre sur l'électrode 23 précédemment réalisée, et on sèche après chaque couche 3 heures à 100°C sous vide primaire. Ces couches constituent le séparateur électrolytique 24.

Une seconde électrode 25 est réalisée à partir de la
30 même encre sérigraphique que la première électrode 23. On vient déposer dans les mêmes conditions que pour la première électrode 23, deux couches successives de cette encre sur le séparateur électrolytique 24 précédemment réalisé.

Un second collecteur de courant 26 est réalisé de
35 manière identique au premier collecteur de courant 22, et déposé sur la seconde électrode 25.

L'empilement ainsi réalisé est encapsulé. On vient déposer par sérigraphie à travers un écran en toile inoxydable de 135 MESH, réalisé à partir du typon 14, une couche d'une encre commerciale (référence Du Pont 5014D),
5 qui est séchée 15 minutes à 120°C.

Le superconducteur ainsi réalisé a une capacité mesurée à 0,1 Hertz de 0,8 Farads.

Exemple 2 - Réalisation d'un générateur électrochimique à
10 anode de lithium

Les écrans de sérigraphie sont réalisés à partir des typons représentés sur la figure 1.

L'empilement des différents éléments constituant le générateur électrochimique à anode de lithium est représenté
15 en coupe sur la figure 3. Toutes les opérations suivantes sont effectuées en atmosphère sèche, par exemple en boîte à gants.

Le support collecteur de courant 31 est une feuille de nickel de 100 micromètres d'épaisseur.

20 On mélange intimement pendant 30 minutes au broyeur à boulets : 20 ml de carbonate de propylène, 2,2 g de polyoxyéthylène, 0,2 g de LiClO_4 , 0,2 g de noir de carbone et 11,5 g de V_2O_5 . On vient déposer par sérigraphie à travers un écran en toile d'acier inoxydable de 165 MESH,
25 réalisé à partir du typon 12, deux couches successives de cette encre sur le collecteur de courant 31, et on sèche après chaque couche 3 heures à 100°C sous vide primaire. Ces couches constituent la cathode 32.

Pour réaliser le séparateur électrolytique 33, on
30 mélange intimement : 50 ml de carbonate de propylène, 10 g de polyoxyéthylène et 1 g de LiClO_4 . On vient déposer par sérigraphie à travers un écran en toile d'acier inoxydable de 135 MESH, réalisé à partir du typon 13, trois couches successives de cette encre sur la cathode 32 précédemment
35 réalisée, et on sèche après chaque couche 3 heures à 100°C sous vide primaire.

Sur le séparateur électrolytique 33 précédemment réalisé, on vient appliquer une feuille de lithium carrée de 20 millimètres de côté et de 50 micromètres d'épaisseur qui constitue l'anode 34.

- 5 On vient plaquer sur l'anode 34, une feuille de nickel aux dimensions du typon 11 qui constitue le collecteur de courant 35.

L'empilement d'éléments précédemment réalisés est enrobé dans une résine époxy qui assure l'étanchéité.

- 10 La tension aux bornes de l'accumulateur à anode de lithium ainsi réalisé est de 3,48 volts. Déchargé sous un courant de 100 micro-ampères à une température de 60°C, il restitue une capacité de 0,5 milliampères-heure, soit une capacité surfacique de 0,17 mAh/cm².

15

Exemple 3 - Réalisation d'un générateur électrochimique à anode de carbone.

Le générateur électrochimique est réalisé de la même manière que décrit dans l'exemple 2, à l'exception de:

- 20 - le premier collecteur de courant cathodique est déposé sur un support composite verre-époxy, comme décrit dans l'exemple 1.
- l'anode de lithium est remplacée par une électrode réalisée de la manière suivante : on prépare le mélange à
- 25 sérigraphier en mélangeant intimement au broyeur à boulets pendant 30 minutes : 20 ml de carbonate de propylène, 2,2g de polyoxyéthylène, 0,2g de LiClO₄, 0,2g de noir de carbone, 10g de graphite.

- 30 On vient déposer par sérigraphie à travers un écran en toile d'acier inoxydable de 165 MESH, réalisé à partir du typon 12, deux couches successives de cette encre sur le séparateur électrolytique, et on sèche après chaque couche 3 heures à 100°C sous vide primaire.

- le second collecteur de courant anodique est déposé sur la
- 35 seconde électrode (anode), puis l'empilement est encapsulé, comme décrits dans l'exemple 1.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux trois exemples d'application qui viennent d'être décrits.

En particulier, au cours du mode de fabrication de chaque élément de supercondensateur ou de générateur

- 5 électrochimique, l'encre peut-être déposée en une couche unique ou en plusieurs couches successives selon les caractéristiques finales souhaitées.

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de fabrication d'un générateur électrochimique ou d'un supercondensateur à électrolyte solide polymère, constitué de l'empilement d'un premier collecteur de courant, d'une première électrode, d'un séparateur électrolytique, d'une seconde électrode, d'un second collecteur de courant, et d'un encapsulant, caractérisé par le fait que:
- on prépare une encre sérigraphique conductrice ionique constituée d'un mélange intime comportant:
 - . un polymère conducteur ionique,
 - . un sel soluble et dissocié dans le polymère,
 - . un solvant de faible tension de vapeur, dans lequel le polymère et le sel sont solubles,
 - pour la réalisation de l'une au moins desdites électrodes:
 - . on incorpore à ladite encre sérigraphique conductrice ionique, sous forme de poudre pour former un mélange homogène, de la matière électrochimiquement active, et un matériau conducteur électronique dans une proportion comprise entre 0% et 30% en poids de ladite matière électrochimiquement active, procédé selon lequel:
 - . ladite première électrode est obtenue par dépôt sérigraphique d'au moins une couche dudit mélange sur ledit premier collecteur de courant,
 - . ledit séparateur électrolytique est obtenu par dépôt sérigraphique d'au moins une couche de ladite encre sérigraphique conductrice ionique sur ladite première électrode.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on dépose par sérigraphie ladite seconde électrode sur ledit séparateur électrolytique.
- 3/ Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on réalise ledit premier collecteur de courant en déposant par sérigraphie sur un support au moins une couche d'une encre sérigraphique

comportant un composé métallique ou carboné.

4/ Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on dépose par sérigraphie ledit second collecteur de courant.

5 5/ Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'on dépose par sérigraphie ledit encapsulant par dessus ledit empilement.

6/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit polymère conducteur
10 ionique est choisi parmi les polymères linéaires et les polymères réticulables.

7/ Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé par le fait que la proportion dudit sel est comprise entre 0,1 et 2 moles par litre de polymère.

15 8/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, le terpinéol, les dérivés du glycol et leurs mélanges.

9/ Procédé selon l'une des revendications précédentes,
20 caractérisé par le fait que ledit matériau conducteur électronique est choisi parmi les composés métalliques et carbonés.

10/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la proportion de l'ensemble
25 matière active et matériau conducteur est comprise entre 20% et 80% en poids dudit mélange à sérigraphier.

11/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ladite matière électrochimiquement active des électrodes de
30 supercondensateur est choisie parmi les composés carbonés de grande surface spécifique, les oxydes métalliques et les polymères conducteurs électroniques.

12/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que ladite matière
35 électrochimiquement active de la cathode de générateur électrochimique à anode de lithium ou de carbone est choisie

dans les familles des oxydes, des sulfures, des sélénures, des phosphosulfures, et des oxyhalogénures métalliques, et parmi les polymères conducteurs électroniques.

1/2

FIG. 1A

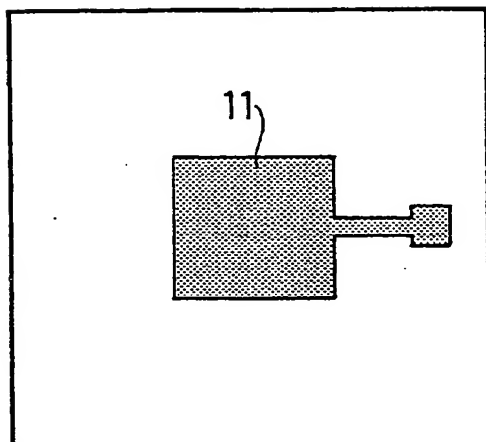


FIG. 1B

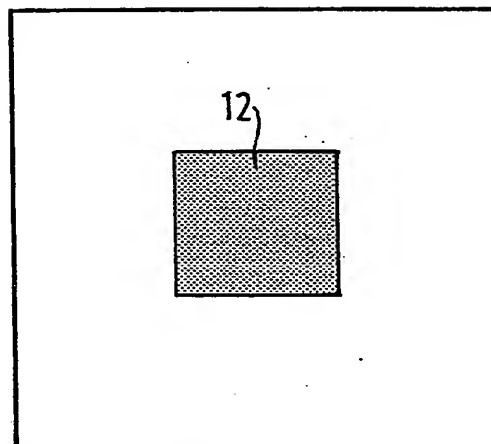


FIG. 1C

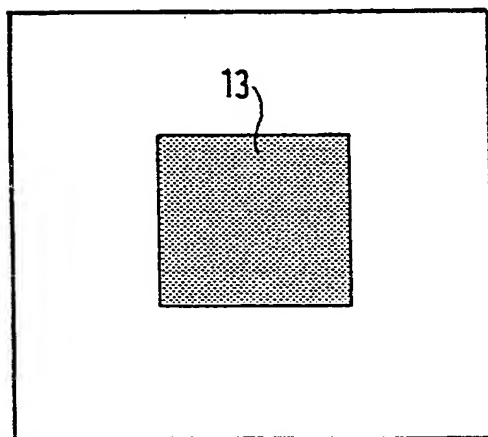
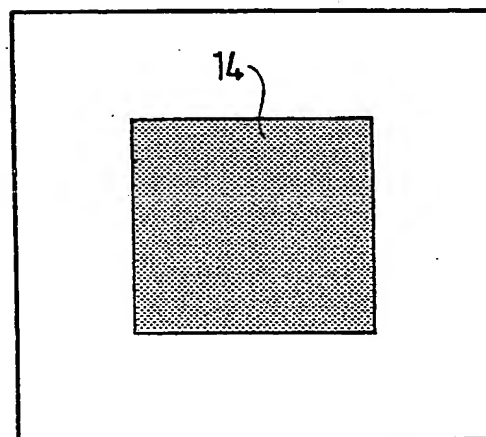


FIG. 1D



2/2

FIG. 2

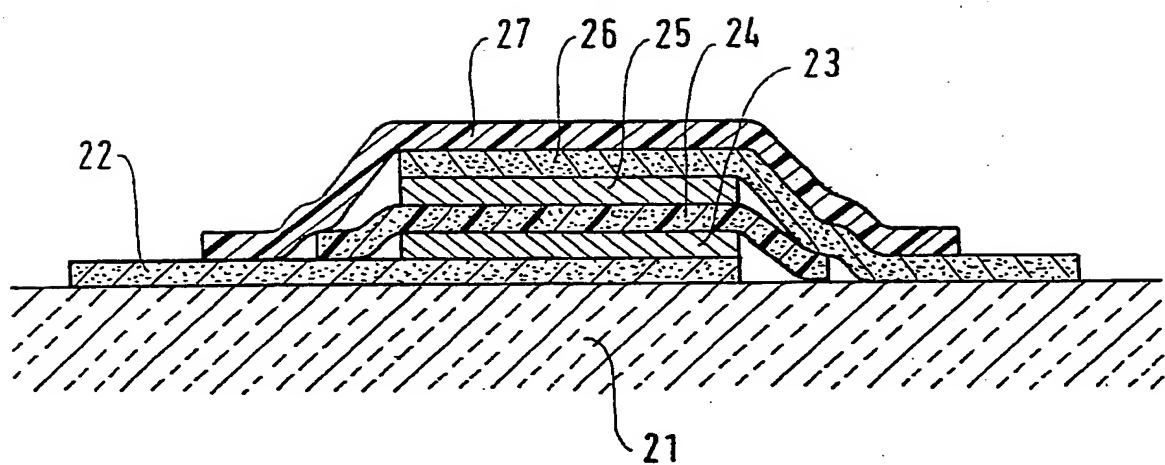
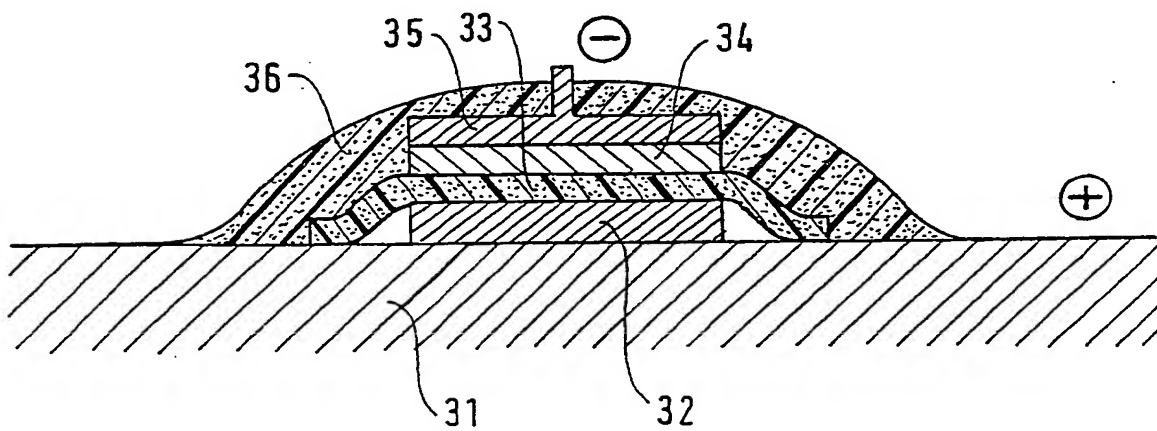


FIG. 3



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9205094
FA 474469

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US-A-5 035 965 (KAZUO SANGYOJI) * colonne 1, ligne 51 - colonne 4, ligne 58 *	1-12	
A	US-A-4 638 407 (JORGEN S. LUNDSGAARD) * colonne 2, ligne 44 - colonne 6, ligne 9 *	1	
A	FR-A-2 565 400 (COMPAGNIE GENERALE DI ÉLECTRICITE) *EN ENTIER*	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 444 (E-828)5 Octobre 1989 & JP-A-11 69 973 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO) * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 437 (E-826)29 Septembre 1989 & JP-A-11 66 408 (TOSHIBA CORP) * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 334 (E-1104)26 Août 1991 & JP-A-31 27 466 (BROTHER IND LTD) * abrégé *	1	H01M H01G
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
26 JANVIER 1993		DE VOS L.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			